

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-237631

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/58

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-342516

(22) 出願日 平成8年(1996)12月5日

(31) 優先権主張番号 特願平7-353033

(32) 優先日 平7(1995)12月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 青木 卓

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(72) 発明者 永田 幹人

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(72) 発明者 塚本 寿

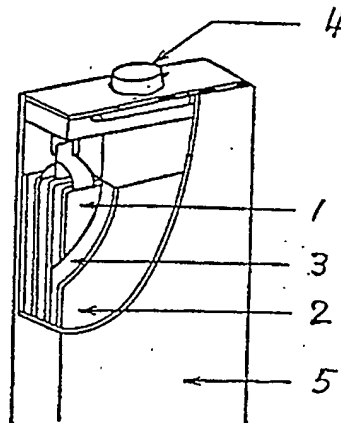
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質とその製造方法及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】  $\text{LiNi}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Al}_z\text{O}_2$  において、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$  としたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{LiNi}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Al}_z\text{O}_2$ において、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$ としたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ 又は $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.25$ )と、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 又は/及び $\text{LiNO}_3$ 等の $\text{Li}$ 化合物であって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物形成時における $\text{Li}$ 供給源物質と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、又は/及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の $\text{Al}$ 化合物であって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物形成時における $\text{Al}$ 供給源物質とを混合した後、焼成することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ において、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$ 、 $x+y \leq 0.4$ としたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 又は $\beta\text{-Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{OOH}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ )と、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 又は/及び $\text{LiNO}_3$ 等の $\text{Li}$ 化合物であって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物形成時における $\text{Li}$ 供給源物質と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 又は/及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の $\text{Al}$ 化合物であって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物形成時における $\text{Al}$ 供給源物質とを混合した後、焼成することを特徴とする請求項3記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は3記載のリチウム二次電池用正極活物質を用いたリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池用活物質とその製造方法及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小形・軽量化を次々と実現させている。それに伴い、電源である電池に対しても、一層の小型化、軽量化、高エネルギー密度化が求められるようになっていく。

【0003】 従来、一般用途の電池としては、鉛電池、ニッケルカドミウム電池等の水溶液系電池が主流であった。しかし、これらの水溶液系電池は、サイクル特性には優れるものの、電池重量やエネルギー密度の点では十分に満足できるものとは言えない。

【0004】 そこで、最近、電池電圧が高く、高エネル

ギー密度を有する非水電解液電池が使用され始めている。非水電解液電池の代表的なものとしては、リチウムイオンの可逆的インターカレーションが可能な物質を電極材料に用いたリチウム二次電池がある。

【0005】 ポータブル機器電源に使用される各種小形二次電池のおおよそのエネルギー密度を比較してみると、鉛電池では $20 \sim 40 \text{ Wh/kg}$ 、 $50 \sim 100 \text{ Wh/l}$ 、ニッケルカドミウム電池では $30 \sim 60 \text{ Wh/kg}$ 、 $100 \sim 160 \text{ Wh/l}$ 、ニッケル水素電池では $45 \sim 65 \text{ Wh/kg}$ 、 $160 \sim 200 \text{ Wh/l}$ なのに対し、リチウム二次電池では $60 \sim 125 \text{ Wh/kg}$ 、 $190 \sim 310 \text{ Wh/l}$ と言われている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 リチウム二次電池においては、このようにエネルギー密度に優れることから、比較的消費電力の大きい携帯用機器の供給電源としての用途が期待されているが、安全性の向上及び、さらなるサイクル特性の向上が1つの重要な課題とされている。安全性の向上については活物質の熱安定性の向上が重要であり、サイクル特性についても当然正負活物質のインターカレーションの可逆性（ドープ、脱ドープ）が重要である。

【0007】 リチウム二次電池に使用される正極活物質としては、リチウムと遷移金属との複合酸化物やリチウムと遷移金属と非遷移金属との複合酸化物がある。このようなものとしては、例えば特開平4-249074号に開示されているような $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （ $\text{M}$ は遷移金属、 $0.5 \leq x \leq 1.10$ ）、や特開平4-22066号に開示されているような $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ （ $\text{M}$ は遷移金属の少なくとも一種、 $\text{N}$ は非遷移金属の少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ ）が公知である。しかしながら、これらの正極活物質を用いたリチウム二次電池においては、高エネルギー密度を保ったままで十分な安全性及びサイクル特性を有するものは得られていないのが現状である。

【0008】 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、高エネルギー密度でありながら、なおかつ安全性とサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するため、本願発明者らが鋭意研究の結果、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物において $\text{Ni}$ と $\text{Co}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Al}$ の量のある数値範囲に限定することにより、サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることを見いだし、本発明の完成に至った。

【0010】 すなわち、本願発明は、 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ において、 $y=0$ のとき、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$ 、又は $0 < y \leq 0.3$ のとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$ 、 $x+$

$y \leq 0.4$ とすることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質に関するものであり、また、共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 又は $\beta\text{-Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{OOH}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ )と、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 又は/及び $\text{LiNO}_3$ 等の $\text{Li}$ 化合物であって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物形成時における $\text{Li}$ 供給源物質と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の $\text{Al}$ 化合物であって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Al} \cdot \text{Mn}$ 複合酸化物形成時における $\text{Al}$ 供給物質とを混合した後、焼成して合成する前記リチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関するものであり、さらには前記リチウム二次電池用正極活物質を用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0011】本願発明において銘記されるべきことは、 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ において、 $y=0$ のとき、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ ,  $0 < z \leq 0.15$ としたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質、又は $0 < y \leq 0.3$ のとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ,  $0 < z \leq 0.15$ ,  $x+y \leq 0.4$ としたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質において、 $\text{Ni}$ と $\text{Co}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Al}$ の量のある数値範囲、 $0 \leq x \leq 0.25$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 < z \leq 0.15$ ,  $x+y \leq 0.4$ に限定することにより、安全性及びサイクル特性の改善に顕著な効果を奏することが達成できたことである。

【0012】確かに、 $\text{Li}$ と、 $\text{Ni}$ や $\text{Co}$ 等の遷移金属と、 $\text{Al}$ 等の非遷移金属との複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いることは前述の特開平4-22066号に開示されている。しかしながら、それには単に遷移金属トータルの量が規定されているものの、遷移金属同士の関係はまったく規定されておらず、特開平4-22066号の発明者らにおいては、遷移金属相互の量関係が安全性及びサイクル特性に影響を及ぼすという課題認識がなされていない。

【0013】すなわち、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 及び $\text{Al}$ との複合酸化物において、 $\text{Ni}$ と $\text{Co}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Al}$ の量のある数値範囲に限定することにより安全性及びサイクル特性の改善が達成されるという技術思想は、本願発明者らが初めて得た知見である。

【0014】本願発明の構成を採用することによりなげ安全性及びサイクル特性が著しく改善されたのかは、必ずしも本発明者らにおいて完全に説明されているわけではないが、下記のように推測される。すなわち、 $\text{Co}$ 及び $\text{Mn}$ の添加は $\text{Li}$ を脱ドーブしたときの正極活物質の結晶層間のズレを抑制し、 $\text{Al}$ の添加は結晶格子内に不活性点を適量導入して、後述のデータに示す通り、熱的安定性を高めたことによるものと考えられる。また、共沈物を用いる効果は、単なる混合と比較してはるかに均一な混合物である固溶体を出発原料とするので、焼成物の結晶構造がより均一になっているものと考えられる。

【0015】ただし、 $\text{Co}$ の量を25%を越えて添加す

ると、活物質のコストアップにつながるだけでなく、初期の放電容量低下を招き、同様に $\text{Mn}$ の量を30%を越え、かつ $\text{Al}$ の量を15%を越えて添加すると放電容量の低下を招くので、それ以下が好適である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を一実施の形態に基づいて詳細に説明するが、下記実施の形態により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0017】〔正極活物質の調整〕 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ において、 $x$ を0、0.10、0.15、0.20、及び0.25とし、 $y$ を0、0.1、0.2、0.3及び0.4とし、 $z$ を0、0.5、1、1.5及び2.0とした $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 複合酸化物を調整した。

【0018】調整方法としては、共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{LiOH}$ とを所定割合で混合した後、酸素分圧0.5気圧の雰囲気下において720℃で40時間かけて焼成合成した。焼成後、これらをボールミルで平均3.5 $\mu\text{m}$ に粉砕して、リチウム二次電池用正極活物質を得た。

【0019】また、比較のために $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ の各々の水酸化物を所定割合で混合した後、やはり同様の条件でリチウム二次電池用正極活物質を調整した。

【0020】尚、焼成温度、酸素分圧としては300～950℃、0.1～100気圧の範囲で適宜設定することができる。

【0021】〔炭素系導電剤の調整〕アセチレンブラック98重量部に対して、結着剤としてのCMCを2重量部の比率で混練、造粒、乾燥することによりアセチレンブラック顆粒体を得た。次にこの顆粒体を、直径3.0mmジルコニアボールを使用したボールミルで粉砕することにより、炭素系導電剤を調整した。尚、ここで使用したアセチレンブラックの比表面積は30 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であった。また、導剤としては、アセチレンブラック以外にも、ケッチェンブラック、ファーンズブラック等を単体、もしくはこれらを組み合わせての使用が例示される。

【0022】〔正極の調整〕100重量部の前記 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ に対し、炭素系導電剤を1.5重量部混合し、そこにバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンが全体の4重量部となるよう添加し、N-メチルピロリドンに適宜加えて混練することにより、活物質ペーストを得た。次に、この活物質ペーストをアルミニウム箔よりなる電極基体に塗布、乾燥させ、リチウム二次電池用正極を調整した。

【0023】尚、バインダーとしては、上記以外のものとして、ポリテトラフルオロエチレン、ゴム系高分子もしくはこれらとセルロース系高分子との混合物またはポ

リフッ化ビニリデンを主体とするコポリマー等が例示される。

【0024】さらに電極基体としては、上記以外のものとして、アルミニウム製のラス板、ステンレス板等が例示される。

【0025】〔負極の調整〕ピッチの炭素化過程で生ずるメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズと鱗片状人造黒鉛とを80:20重量比で混合したものをリチウムイオンインターカレーション部材とし、スチレンブタジエンゴムをバインダーとしてN-メチルピロリドンに適宜加えペースト状にしたものを、銅箔基体に塗布・乾燥させて負極を作製した。

【0026】尚、このときのメソカーボンマイクロビーズと鱗片状人造黒鉛は粒子径が5~50 $\mu$ m、表面積が4~20m<sup>2</sup>/gであった。

【0027】〔非水電解液の調整〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>をモル/1リットル溶かして非水系電解を調整した。非水系電解液についても、上記に制限されるものではなく、スルホラン、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、1,2-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート等の溶媒、又はこれらと1,2-ジメトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶媒にLiBF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>等の溶質を溶かした溶液など、種々のものを用いることができる。

【0028】〔セパレータ〕厚さ25 $\mu$ m、空孔率40%、平均貫通孔径0.01 $\mu$ m、10mm幅の破断強度が0.7Kgであるポリエチレン微多孔膜をセパレータとして使用した。セパレータについても、特に制限されず、従来から使用されている種々のセパレータを用いることができる。

【0029】〔リチウム二次電池の製作〕上記正負両極、セパレータ、電解液を角型の電池容器に収納し、正極活物質処方のみが異なる250種類（xが5種）×（yが5種）×（zが5種）×（出発原料2種）の非水電解液電池を作製した。この電池の概略図を図1に示す。この電池の主な構成要素は、正極1、負極2、セパレータ3、正極端子4、負極端子を兼ねるケース5、電解液（図示せず）等である。

【0030】〔試験方法〕上記電池を各々10個づつ、下記条件でのサイクル試験に供した。

【0031】充電：200mA定電流/4.1V定電圧×5h（25℃） 放電：400mA定電流 終止定電圧（25℃）

〔試験結果〕表1~5に、各電池の50サイクル目における放電容量の平均値を示す。

【0032】

【表1】

50サイクル後の放電容量の比較（y=0）

		x				
		0	0.1	0.15	0.2	0.25
z	0	748 (728)	752 (738)	891 (883)	952 (940)	832 (819)
	0.05	749 (730)	753 (736)	891 (882)	952 (941)	831 (821)
	0.1	748 (731)	750 (738)	892 (882)	950 (941)	830 (821)
	0.15	749 (731)	751 (739)	890 (880)	950 (940)	831 (820)
	0.2	641 (629)	642 (630)	713 (709)	771 (755)	650 (639)

単位 (mAh)

【表2】

50サイクル後の放電容量の比較（y=0.1）

		x				
		0	0.1	0.15	0.2	0.25
z	0	830 (820)	850 (835)	890 (885)	880 (870)	832 (825)
	0.05	825 (820)	840 (836)	875 (868)	890 (880)	831 (821)
	0.1	820 (815)	835 (825)	860 (855)	870 (865)	820 (810)
	0.15	815 (810)	825 (816)	855 (825)	885 (840)	810 (805)
	0.2	740 (720)	740 (720)	742 (715)	742 (717)	741 (717)

単位 (mAh)

【表3】

50サイクル後の放電容量の比較（y=0.2）

		x				
		0	0.1	0.15	0.2	0.25
z	0	880 (875)	860 (855)	830 (825)	825 (810)	750 (745)
	0.05	860 (855)	850 (845)	825 (818)	815 (805)	745 (738)
	0.1	845 (830)	845 (830)	820 (815)	815 (805)	741 (730)
	0.15	830 (825)	840 (815)	815 (810)	810 (805)	725 (700)
	0.2	725 (715)	725 (715)	720 (713)	720 (713)	715 (712)

単位 (mAh)

【表4】

50サイクル後の放電容量の比較（y=0.3）

		x				
		0	0.1	0.15	0.2	0.25
z	0	870 (860)	830 (815)	765 (745)	755 (745)	750 (720)
	0.05	850 (835)	815 (805)	760 (755)	745 (730)	730 (725)
	0.1	840 (835)	815 (810)	755 (730)	720 (705)	700 (690)
	0.15	830 (820)	825 (820)	750 (740)	735 (720)	725 (705)
	0.2	725 (700)	715 (700)	713 (695)	700 (680)	650 (635)

単位 (mAh)

【表5】

50 サイクル後の放電容量の比較 ( $y = 0.4$ )

		x				
		0	0.1	0.15	0.2	0.25
z	0	765 (750)	760 (745)	730 (720)	725 (700)	715 (700)
	0.05	735 (715)	745 (700)	730 (705)	710 (705)	703 (690)
	0.1	695 (670)	690 (665)	690 (675)	675 (650)	655 (650)
	0.15	640 (630)	630 (625)	630 (605)	630 (625)	625 (620)
	0.2	620 (605)	620 (605)	615 (603)	615 (605)	610 (600)

単位 (mAh)

これらの表において、各欄の上段の値は共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ を出発原料として合成した正極活物質を用いた電池のものであり、下段カッコ内に示した値はニッケル、コバルト、マンガンそれぞれ個々の水酸化物を出発原料として合成した正極活物質を用いた電池のものである。

【0033】表中のハッチングをかけたものは、50サイクルの寿命試験経過後の放電容量が800mAhと大きい電池である。図2は、 $y=0$ 、 $z=0.1$ の場合における $x$ と放電容量の関係を示した図であり、図3は、 $x=0.15$ 、 $y=0$ の場合における $z$ と放電容量の関係を示した図である。

【0034】これらの結果から明らかなように、 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ において、 $y=0$ のとき、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $z \leq 0.15$ とした正極活物質を用いたリチウム二次電池はサイクル特性に優れていることがわかる。

【0035】また、 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ において、 $0 < y \leq 0.3$ のとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.15$ 、 $x+y \leq 0.4$ とした正極活物質を用いたリチウム二次電池もサイクル特性に優れていることがわかる。

【0036】ただし、Alの添加は、全発熱量を低下させるとともに、発熱反応速度を低下させて電池安全性を高める作用効果があるので、 $z=0$ とするのは好ましくない。

【0037】参考までに、図4に $y=0$ のとき、 $z=0.1$ 、 $x=0.15$ とした場合におけるDSCデータを示す。DSCデータにおいて発熱ピークがブロードになっていることは上記の証拠であり、発熱が抑制され

ることは異常使用時における電池の安全性上、極めて重要なことである。

【0038】また、共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{LiOH}$ を正極活物質調整原料として用いた電池(表1~5 上段)の方が、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ の各々の水酸化物を用いたもの(表1~5 下段カッコ内)よりも優れていることが分かる。

【0039】この実施例では、共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{LiOH}$ とを正極活物質調整原料として用いたが、共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{OOH}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ )を用いた場合にも同様な結果が得られた。さらに、 $\text{LiOH}$ 以外のものとして、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ や又は/及び $\text{LiNO}_3$ 等の $\text{Li}$ 化合物であって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物形成時における $\text{Li}$ 供給源となるものを使用し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以外のものとして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の $\text{Al}$ 化合物であって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物形成時における $\text{Al}$ 供給源となるものを使用した場合にも同様の結果が得られた。

【0040】

【発明の効果】本願発明の価値は、エネルギー密度を低下させることなく、サイクル特性を顕著に改善するとともに、電池の安全性を向上する $\text{Ni}$ と $\text{Co}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Al}$ の最適比率を見いだしたことにあることこそ銘記されるべきである。これにより、サイクル特性および熱安定性に優れ、かつ使用勝手のよいリチウム二次電池の提供が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例である電池を示す図である。

【図2】サイクル試験後の放電容量を示す図である。

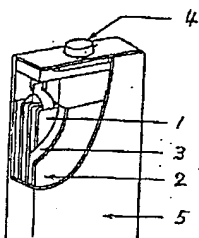
【図3】サイクル試験後の放電容量を示す図である。

【図4】発熱特性を示す図である。

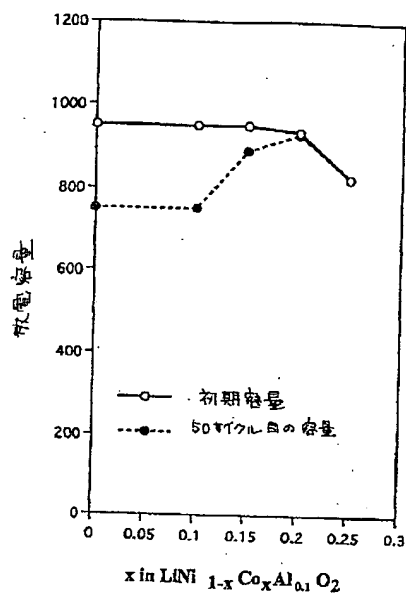
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極端子
- 5 ケース

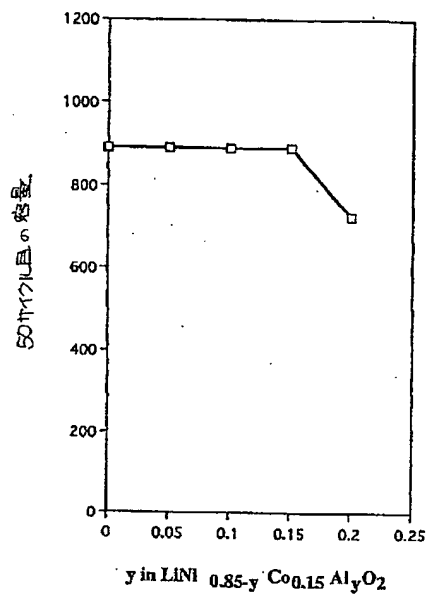
【図1】



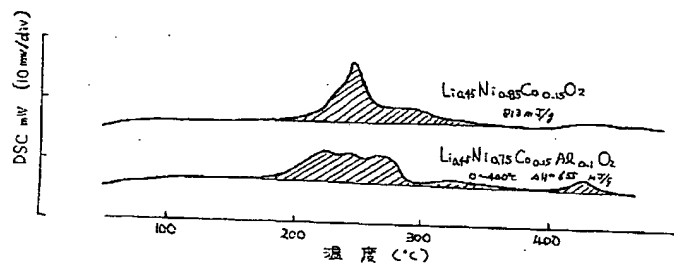
【図2】



【図3】



【図4】



## JP Patent *Kokai* 9-237631

### [Claim 1]

A positive electrode active material for a lithium secondary battery, comprising  $\text{LiNi}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Al}_z\text{O}_2$  wherein x and z satisfy  $0.15 \leq x \leq 0.25$  and  $0 < z \leq 0.15$ .

### [Claim 2]

A method of producing a positive electrode active material for a lithium secondary battery set forth in claim 1, comprising the steps of:

mixing co-precipitated  $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$  or  $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$  (where  $0.15 \leq x \leq 0.25$ ), a Li supply source material which is a Li compound such as LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  or/and  $\text{LiNO}_3$  and is used at a time of forming a Li-Ni-Co-Al composite oxide, and an Al supply source material which is an Al compound such as  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or/and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and is used at a time of forming a Li-Ni-Co-Al composite oxide; and  
burning the resultant mixture.

### [Claim 3]

A positive electrode active material for a lithium secondary battery, comprising  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  where x, y and z satisfy  $0 < y \leq 0.3$ ,  $0 \leq x \leq 0.25$ ,  $0 < z \leq 0.15$ , and  $x+y \leq 0.4$ .

### [Claim 4]

A method of producing a positive electrode active material for a lithium secondary battery set forth in claim 3, comprising the steps of:

mixing co-precipitated  $\beta\text{-Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  [t: a typo of  $\beta\text{-Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ ] or  $\beta\text{-Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{OOH}$  (where  $0 \leq x \leq 0.25$  and  $0 \leq y \leq 0.3$ ), a Li supply source material which is a Li compound such as LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  or/and  $\text{LiNO}_3$  and is used at a time of forming a Li-Ni-Co-Mn-Al composite oxide, and an Al supply source material which is an Al compound such as  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or/and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and is used at a time of forming a Li-Ni-Co-Mn-Al composite oxide; and  
burning the resultant mixture.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**